## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



## A TREATH BUILDING BUILDING HALL BUILD BUILDING BUILD

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 15. Januar 2004 (15.01.2004)

### **PCT**

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer $WO\ 2004/004460\ A1$

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:

A01N 43/32

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP2003/006886

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. Juni 2003 (30.06.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 30 803.9

8. Juli 2002 (08.07.2002) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Str. 2, 64646 Heppenheim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251 Freinsheim (DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Luftschiffring 22c, 68782 Brühl (DE). SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, 67161 Gönnheim (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Str. 30,

76829 Godramstein (DE). **HENNINGSEN**, **Michael** [DE/DE]; Tulpenstr. 7, 67227 Frankenthal (DE). **GOLD**, **Randall**, **Even** [US/DE]; Birkenweg 3, 67283 Obrigheim (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: DITHIANON-BASED FUNGICIDAL MIXTURES
- (54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF BASIS VON DITHIANON

53699 030320

(1)

(II)

- (57) Abstract: The invention relates to fungicidal mixtures that contain A) the compound of formula (I), and B) a biphenylamide of formula (II), wherein Z represents a pyridyl ring or five-membered heteroaryl ring that contains, in addition to carbon atoms, one or two nitrogen atoms or one nitrogen atom and one oxygen or sulfur atom, whereby Z carries one to three substituents that are equal or different and that are selected from the group of halogen, methyl or trifluoromethyl, and X represents halogen, in a synergistically effective amount. The invention also relates to a method for controlling parasitic fungi using mixtures of the compounds (I) and (II) and the use of compounds (I) and (II) in the production of such mixtures.
- (57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen, enthaltend A) die Verbindung der Formel (I) und B) ein Biphenylamid der Formel (II), in der Z für einen Pyridyl- oder fünfgliederigen Heteroarylring steht, der neben Kohlenstoffatomen ein oder zwei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthält, wobei Z einen bis drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Methyl oder Trifluormethyl trägt, und X für Halogen steht, in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen (I) und (II) und die Verwendung der Verbindungen (I) und (III) zur Herstellung derartiger Mischungen.



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen. Fungizide Mischungen auf Basis von Dithianon

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

A) die Verbindung der Formel I

10

15 und

B) ein Biphenylamid der Formel II,

20

ΙI

Ι

- 25 in der Z für einen Pyridyl- oder fünfgliederigen Heteroarylring steht, der neben Kohlenstoffatomen ein oder zwei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthält,
- 30 wobei Z einen bis drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Methyl oder Trifluormethyl trägt, und X für Halogen steht, in einer symergistisch wirksamen Menge.
- Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von 35 Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.
- Im Hinblick auf eine gewünschte Senkung der Aufwandmengen und 40 einer Verbreiterung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze zeigen (synergistische Mischungen).

45

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger gemeinsamer

oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und II oder bei Anwendung der Verbindungen I und II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

- 5 Üblicherweise kommen Mischungen der Verbindung I mit einem Biphenylamid II zur Anwendung. Unter Umständen können jedoch Mischungen der Verbindung I mit zwei oder mehreren Biphenylamiden II vorteilhaft sein.
- 10 Die Verbindung der Formel I (common name: dithianon) sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind in DE-AS 1 060 655 und GB-A 857 383 beschrieben.

Die Biphenylamide der Formel II, ihre Herstellung und ihre Wir-15 kung gegen Schadpilze sind ebenfalls aus der Literatur bekannt [vgl. EP-A 545 099].

Bei den in Formel II angegebenen Definitionen bedeutet Halogen Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor und Chlor.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen betrifft Formel II insbesondere Verbindungen, in denen Z einen substituierten, insbesondere in 2-Stellung substituierten 3-Pyridylring darstellt. Diese Verbindungen entsprechen Formel 25 IIA, in der X für Halogen und Y für Trifluormethyl oder Halogen

steht:

IIA

Verbindungen der Formel IIA sind bevorzugt, in denen X und Y 35 gleich oder verschieden sind und Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, bedeuten.

Insbesondere kommen folgende Verbindungen der Formel IIA für die erfindungsgemäßen Mischungen in Betracht:

4	0	

45

30

Verbindung Nr.	Y	x
II-1	Cl	Cl
II-2	Cl	F
II-3	F	C1
II-4	F	F

Verbindung Nr.	Y	х
11-5	CF <sub>3</sub>	Cl
II-6	CF <sub>3</sub>	F

5 Besonders bevorzugt sind Mischungen von Dithianon I mit der Verbindung II-1 (vorgeschlagener common name: Boscalid).

In einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen steht Formel II für Biphenylamide, in denen Z für einen fünfglie10 derigen Heteroarylring steht, der neben Kohlenstoffatomen ein oder zwei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthält und der einen, zwei oder drei Substituenten aus der Gruppe Halogen, Methyl und Trifluormethyl trägt. Diese Verbindungen entsprechen Formel IIB, in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

20

- D Kohlenstoff oder Schwefel;
- 25 E Kohlenstoff oder Stickstoff;
  - G Sauerstoff, Kohlenstoff oder Stickstoff bedeutet; mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Variablen D. E. G ungleich Kohlenstoff ist;

30

- R Halogen, Methyl und Halogenmethyl, insbesondere Trifluormethyl;
- n 1, 2 oder 3, wobei die Gruppen R verschieden sein können,wenn n größer als 1 ist.

Verbindungen der Formel IIB, ihre Herstellung und ihre fungizide Aktivität sind aus der Literatur bekannt (vgl.: WO-A 01/42223; DE-A 198 40 322; JP-A 07/145 156; JP-A 2001/302 605).

40

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIB, in denen die Gruppe

45

wobei # die Bindung zu der Carbonylgruppe bedeutet, für eine der folgenden Gruppen A oder B steht,

4

$$H_{3}C-N$$

$$R^{2}$$

$$\downarrow H$$

$$R^{1}$$

$$A$$

in der  $\mathbb{R}^1$  und  $\mathbb{R}^2$  folgende Bedeutung haben:

R1 Wasserstoff, Methyl oder Trifluormethyl; und

 $10 \ R^2$  Wasserstoff, Methyl oder Halogen.

Neben den Verbindungen der Formel IIA kommen insbesondere folgende Verbindungen II für die erfindungsgemäßen Mischungen in Betracht:

15			• • • • • •		
	Verbindung Nr.	Z	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	х
	II-7	A	CF <sub>3</sub>	Н	Cl
	II-8	A	CF <sub>3</sub>	Н	F
	II-9	A	CH <sub>3</sub>	F	Cl
20	II-10	A	CH <sub>3</sub>	F	F
	II-11	В	CF <sub>3</sub>	Н	Cl
	II-12	В	CF <sub>3</sub>	H.	F
	II-13	В	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
25	II-14	В	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F

Die Verbindungen II sind wegen ihres basischen Charakters in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und Salpetersäure.

35

30

Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen),

WO 2004/004460 PCT/EP2003/006886

5

wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc., in Betracht.

5 Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calzium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die 15 reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

- 20 Die Mischungen der Verbindungen I und II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und II zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Oomyceten und
- 25 Basidiomyceten, aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüse30 pflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden

35 pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln,

- 40 Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
- 45 Pseudoperonospora-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, Plasmopara

WO 2004/004460 PCT/EP2003/006886

6

viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, 5 beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung 10 auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:50, vorzugsweise 50:1 bis 1:50, insbesondere 10:1 bis 1:10 angewandt.

15

Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 5 bis 2000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 1000 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

- 20 Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art des gewünschten Effekts für die Verbindungen II bei 5 g/ha bis 500 g/ha, vorzugsweise 50 bis 500 g/ha, insbesondere 50 bis 200 g/ha.
- 25 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 1 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 g/kg, insbesondere 0,01 bis 0,1 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, er30 folgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen
I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch
Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden
vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem
Auflaufen der Pflanzen.

35

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen,

- 40 Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der
- 45 erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

- 5 Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryletherund Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta-
- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder
- Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff herge-25 stellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Kalzium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid,

- 35 gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.
- 40 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

30

Die Verbindungen I und II bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthal-10 ten, sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
- 15 II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Zylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1
- Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
  - III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
  - IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- 30 V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew. Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew. Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew. Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew. Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
  - VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92

  40 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen
  Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels
  gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine
  gute Haftfähigkeit;

25

VIII eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann:

IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen läßt sich durch folgende Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO.

Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter

20 Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel: Wirksamkeit gegen die Dürrfleckenkrankheit der Tomate verursacht durch Alternaria solani

25

5

10

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St.
Pierre" wurden mit einer wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wässrigen Sporenauf30 schwemmung von Alternaria solani in 2 % Biomalzlösung mit einer Dichte von 0,17 x 106 Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontroll-

35 pflanzen so stark entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade 40 umgerechnet.

Der Wirkungsgrad ( $\underline{W}$ ) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

WO 2004/004460 PCT/EP2003/006886

10

- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- $\beta$  entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds  $\underline{15}$ , 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

### 15 Colby Formel:

5

10

30

$$E = x + y - x \cdot y/100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
  - y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

	Beispiel	Wirkstoff .	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
35	1	Kontrolle (unbehandelt)	(82 % Befall)	0
40	2	I (Dithianon)	63 31 16 8	63 27 0 · 0
	3	II-1 (Boscalid)	63 31 16 8	88 82 76 63
45	4	II-2	63 31 16 8	88 27 39 27

**11**Tabelle B - erfindungsgemäße Kombinationen

	Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5	5	I + II-1 63 + 8 ppm 8 : 1	100	87
10	6	· I + II-1 31 + 31ppm 1 : 1	100	87
	7	I + II-1 16 + 16 ppm 1 : 1	100	76
15	8	I + II-1 8 + 8 ppm 1 : 1	100	63
	9	I + II-1 8 + 63 ppm 1 : 8	99	88
20	10	I + II-2 63 + 8 ppm 8 : 1	100	73
	11	I + II-2 31 + 31 ppm 1 : 1	99 i	. 46
25	12	I + II-2 16 + 16 ppm 1 : 1	99	39
30	13	I + II-2 8 + 8 ppm 1 : 1	100	27
	14	I + II-2 8 + 63 ppm 1 : 8	100	88

<sup>\*)</sup> berechneter Wirkungsgrad nach der Cölby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuchs geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

#### Patentansprüche

1. Fungizide Mischung, enthaltend

5

A) die Verbindung der Formel I

I

10

und

B) ein Biphenylamid der Formel II,

15

II

20

25

in der Z für einen Pyridyl- oder fünfgliederigen Heteroarylring steht, der neben Kohlenstoffatomen ein oder zwei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthält,

wobei Z einen bis drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Methyl oder Trifluormethyl trägt, und X für Halogen steht,

30

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend als Biphenylamid II eine Verbindung der Formel IIA.

35

IIA

40

in der X Halogen und Y Halogen oder Trifluormethyl bedeutet.

3. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend als Biphenylamid II die Verbindung II-1 oder II-2.

$$\begin{array}{c|c}
 & 0 \\
 & N \\
 & C1
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & 0 \\
 & N \\
 & C1
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & 11-2
\end{array}$$

10

5

- 4. Fungizide Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Verbindung I zu der Verbindung II 100:1 bis 1:10 ist.
- 15 5. Fungizides Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2.
- Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit der Verbindung der Formel I und einer Verbindung der Formel II gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 5 bis 2000 g/ha der Verbindung I gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 5 bis 500 g/ha mindestens einer Verbindung II gemäß Anspruch 1 behandelt.
  - 9. Verwendung der Verbindungen der Formeln I und II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung einer Mischung gemäß Anspruch 1.

35

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### **B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 AO1N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<b>A</b>	US 2 976 296 A (ALBERT VAN SCHOOR ) 21 March 1961 (1961-03-21) & GB 857 383 A 29 December 1960 (1960-12-29) cited in the application	
A	DE 10 60 655 B (E. MERCK AG) 2 July 1959 (1959-07-02) cited in the application	
A	US 5 330 995 A (KARL EICKEN) 19 July 1994 (1994-07-19) & EP 0 545 099 A 9 June 1993 (1993-06-09) cited in the application	
A	WO 01 42223 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 14 June 2001 (2001-06-14) cited in the application	

Special categories of cited documents:      A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
<ul> <li>*E* earlier document but published on or after the international filling date</li> <li>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</li> <li>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</li> </ul>	<ul> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"&amp;" document member of the same patent family</li> </ul>
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 September 2003	15/09/2003
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt,  Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fort, M



alegory °	tinuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  y ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  Relevant to claim No.			
aredory 2	oration or document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
	US 6 369 093 B1 (HANZ-LUDWIG ELBE) 9 April 2002 (2002-04-09) & DE 198 40 322 A 9 March 2000 (2000-03-09) cited in the application			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

				<del></del>	
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2976296	Α	21-03-1961	DE	1060655 B	02-07-1959
00 2370230	•••	00 1501	AT	206220 B	10-11-1959
			CH	351791 A	31-01-1961
			DK	88444 C	25-01-1960
	•		FR	1240517 A	09-09-1960
			GB	857383 A	29-12-1960
DE 1060655	В	02-07-1959	DE	1133177 B	12-07-1962
			ΑT	206220 B	10-11-1959
			CH	351791 A	31-01-1961
			DK	88444 C	25-01-1960
			FR	1240517 A	09-09-1960
			GB	857383 A	29-12-1960
			US	2976296 A	21-03-1961
			BE	577776 A	
			FR	1271482 A	15-09-1961
			GB	895508 A	02-05-1962
			NL	238166 A	
			US 	3000780 A	19-09-1961
US 5330995	Α	19-07-1994	AT	149487 T	15-03-1997
			ΑU	656243 B2	27-01-1995
			AU	2855492 A	27-05-1993
			CA	2081935 A1	23-05-1993
			CZ	9203448 A3	13-10-1993
			CZ	289478 B6	16-01-2002
			DΕ	59208113 D1	10-04-1997
			DK	545099 T3	24-03-1997
			EP	0545099 A2	09-06-1993
			ES	2098421 T3	01-05-1997
			GR	3023336 T3	29-08-1997
			HU	62861 A2	28-06-1993
			IL	103614 A	24-09-1998
			JP	3202079 B2	27-08-2001
			JP	5221994 A	31-08-1993
			JP	2001253802 A 2001316210 A	18-09-2001
			JP KR		13-11-2001
			NZ	267518 B1 245194 A	16-10-2000 27-02-1006
			NZ PL	245194 A 296677 A1	27-02-1996 18-10-1993
			SK	344892 A3	18-10-1993 08-03-1995
			U\$	5480897 A	02-01-1996
			US	5556988 A	17-09-1996
			US	5589493 A	31-12-1996
			ZA	9208977 A	19-05-1994
WO 0142223	A	14-06-2001	AU	1856901 A	18-06-2001
JETELLO	••	1. 00 2001	BR	0016203 A	13-08-2001
			CA	2382921 A1	14-06-2001
			CN	1382127 T	27-11-2002
			CZ	20021890 A3	14-08-2002
			~ _		
·			WO	(1142223 AT	14-00-2001
			WO EP	0142223 A1 1235811 A1	14-06-2001 04-09-2002
			WO Ep Hu	1235811 A1	04-09-2002
		· .	EP		
	<b></b> B1	 09-04-2002	EP Hu	1235811 A1 0203624 A2	04-09-2002 28-02-2003



PCT/FP	03/06886
101/21	03/ 00000

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6369093	B1	BR	9913383 A	22-05-2001
		CN	1356985 T	03-07-2002
		WO	0014071 A2	16-03-2000
	•	EP	1161420 A2	12-12-2001
		JP	2002524449 T	06-08-2002
		PL	346867 A1	11-03-2002
		ZA	200101171 A	12-02-2002

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N43/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) ode	der nach der nationalen Klassifikation und der IPK
---	--

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 976 296 A (ALBERT VAN SCHOOR ) 21. März 1961 (1961-03-21) & GB 857 383 A 29. Dezember 1960 (1960-12-29) in der Anmeldung erwähnt	
Α	DE 10 60 655 B (E. MERCK AG) 2. Juli 1959 (1959-07-02) in der Anmeldung erwähnt	
<b>A</b>	US 5 330 995 A (KARL EICKEN) 19. Juli 1994 (1994-07-19) & EP 0 545 099 A 9. Juni 1993 (1993-06-09) in der Anmeldung erwähnt	
А	WO 01 42223 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 14. Juni 2001 (2001-06-14) in der Anmeldung erwähnt/	

L	entioniset.	
	<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</li> <li>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul>	<ul> <li>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist</li> <li>*X* Veröftentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtel werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtel werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul>
ſ	Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
	8. September 2003	15/09/2003
ſ	Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächligter Bediensteter
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31-70) 340-3016	Fort, M



Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentllichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
	335 55 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3		
A	US 6 369 093 B1 (HANZ-LUDWIG ELBE) 9. April 2002 (2002-04-09) & DE 198 40 322 A 9. März 2000 (2000-03-09) in der Anmeldung erwähnt	-	

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

	<del></del>					rui/EP	03/06886
	echerchenbericht rtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	·	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US	2976296	Α	21-03-1961	DE	1060655	В	02-07-1959
				ΑT	206220	) B	10-11-1959
				CH	351791	. A	31-01-1961
				DK	88444	C	25-01-1960
				FR	1240517	' A	09-09-1960
				GB	857383		29-12-1960
DE	1060655	В	02-07-1959	DE	1133177	' В	12-07-1962
				AT	206220	В	10-11-1959
				CH	351791		31-01-1961
				DK	88444		25-01-1960
				FR	1240517	΄ Α	09-09-1960
				GB	857383	<b>A</b>	29-12-1960
				US	2976296	A	21-03-1961
				BE	577776	<b>A</b>	
				FR	1271482	. A	15-09-1961
				GB	895508		02-05-1962
				NL	238166		
				US	3000780		19-09-1961
US	 5330995		19-07-1994	AT	 149487	 Т	15-03-1997
-5		••	10 01 1994	AU	656243		27-01-1995
				AU	2855492		27-01-1995
				CA	2081935		
				CZ	9203448		23-05-1993
				CZ	289478		13-10-1993
				DE	59208113		16-01-2002
			•	DK	545099		10-04-1997
				EP	0545099		24-03-1997
				ES	2098421		09-06-1993
	•			GR	3023336		01-05-1997
				HU			29-08-1997
				ΙL	62861		28-06-1993
			•	JP	103614		24-09-1998
				JP	3202079		27-08-2001
				JP	5221994		31-08-1993
				JP	2001253802 2001316210		18-09-2001
							13-11-2001
				KR NZ	267518		16-10-2000
				NZ	245194		27-02-1996
				PL	296677		18-10-1993
				SK	344892		08-03-1995
				US	5480897		02-01-1996
				US	5556988		17-09-1996
				US	5589493		31-12-1996
				ZA 	9208977 	A 	19-05-1994
WO	0142223	Α	14-06-2001	AU	1856901	Α	18-06-2001
				BR	0016203		13-08-2002
				CA	2382921		14-06-2001
				CN	1382127		27-11-2002
				CZ	20021890		14-08-2002
				WO	0142223	A1	14-06-2001
				ΕP	1235811		04-09-2002
				HU	0203624		28-02-2003
				ΠU	0203024	76	LO OL LOOS
				JP	2003516395		13-05-2003
	 6369093	 R1		JP	2003516395	T	13-05-2003
 US	 6369093	B1	09-04-2002			T 	

### INTERNATIONALERRECHERCHENBERICHT

Im Recherchenbericht	Datum der		glied(er) der	Datum der
angeführtes Patentdokument	Veröffentlichun		atentfamilie	Veröffentlichung
US 6369093	B1	PL	9913383 A 1356985 T 0014071 A2 1161420 A2 02524449 T 346867 A1	22-05-2001 03-07-2002 16-03-2000 12-12-2001 06-08-2002 11-03-2002 12-02-2002